

Translation of Patent Kokai sho57-36128 (1)

Scope of claim

1 A surface treating agent prepared by dissolving 5 to 50 weight % chlorinated product of propylene polymer or propylene-ethylene copolymer having propylene content of more than 50 mol % into a solvent in ratio of 1 to 30 weight %, in which the propylene polymer or propylene-ethylene copolymer is graft-polymerized with maleic acid or maleic anhydride and their content of maleic acid or maleic anhydride is 1 to 25 weight %.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-36128

①

⑮ Int. Cl.³
C 08 J 7/02
// C 08 J 7/04
C 09 K 3/00

識別記号

庁内整理番号
7415-4F
7415-4F
6526-4H

⑯ 公開 昭和57年(1982)2月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 表面処理剤

⑰ 特 願 昭55-110790
⑱ 出 願 昭55(1980)8月12日
⑲ 発 明 者 沼島邑治
西宮市久出ヶ谷町8番34号
⑲ 発 明 者 石橋孝志
尼崎市東塚口町1丁目12番1号
⑲ 発 明 者 寺西衛

高砂市曾根町2639番地
⑲ 発 明 者 橋本伸一
川西市久代4丁目4番18号
⑲ 出 願 人 神東塗料株式会社
尼崎市南塚口町6丁目10番73号
⑲ 出 願 人 東洋化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 安達光雄 外1名

(2)

明 細 書

1. 発明の名称 表面処理剤

2. 特許請求の範囲

1. マレイン酸または無水マレイン酸でグラフト重合したマレイン酸または無水マレイン酸含有率1ないし25重量%のプロピレン重合体またはプロピレン含有率が50モル%以上のプロピレン-エチレン共重合体の5ないし50重量%塩素化合物を1ないし30重量%の割合で溶剤に溶解してなる表面処理剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリプロピレン等のポリオレフィンを主体とする成形品を塗装に適するようにする表面処理剤に関するものである。

そもそもポリオレフィンは化学的に不活性でかつ極性基を有しないため、塗料の付着性が不良なプラスチックとして知られている。この欠点を克服するためクロム酸処理、コロナ放電処理、火炎処理等ポリオレフィン成形品の表面の付着性を改良する種々な処理方法が提案されて

いる。しかしながらこれらの方法はいずれも複雑な工程、高価な設備、厳しい工程管理が必要であり、現在では殆ど使用されない技術となっている。一方ポリオレフィン成形品の表面に処理剤を塗布することによつて上塗塗料への付着性を改良する方法がある。このポリオレフィン成形品の表面の付着性を改良する処理剤としては、既に市販され、実用化されている塩素化ポリプロピレン処理剤がある。この処理剤は罐貨品、罐頭部品等のポリプロピレン成形品の塗装の処理剤として使用されている。

近年自動車工業においては、その軽量化、安全性向上、コスト低減等のためプラスチックが多く用いられているが、特にバンパー等に安価にして成形性の良いポリプロピレン等のポリオレフィンを主体とするプラスチックが使用されるようになり、塗料による着色も益々必要となつてきた。

しかしながら自動車部品用の成形品特にバンパーの塗装においては、その塗膜性能に対する

(3)

要求度が高く、例えば付着性については、低温（例えば -30°C ）においても容易に剝離せず、また水、揮発油に長時間（水の場合240時間、揮発油の場合24時間）浸漬した（耐水性、耐揮発油性テスト）あとも容易に剝離しないことが、要求されている。市販されている処理剤では、このような要求に対して必ずしも充分でない。

またこのようにな処理剤として特定の割合のプロピレン含量を持つプロピレン-エチレン共重合体を特定の割合のマレイン酸またはその無水物で変性した変性重合体を特定の濃度になるよう有機溶媒に溶解した処理剤も提案されている。

この処理剤で処理した場合、他の市販されている処理剤で処理した場合に比べると確かに塗料の付着性は優れている。しかしこの処理剤は有機溶媒に溶解しにくく、またその溶液は時間の経過と共に凝集物が発生し易く、かかる処理剤でポリオレフィン成形品を処理すると成形品

(5)

含有率は50モル%以上特に好ましいのは75%以上である。勿論プロピレン-エチレン共重合体でなく、プロピレン重合体も使用しうる。この重合体および共重合体のメルトフローレートは0.5ないし2.0（JIS K 6758で測定、単位は g/min ）のものが好ましい。プロピレン含有率が50モル%未満では得られる処理剤の耐揮発油性が劣る。上記重合体または共重合体をマレイン酸または、その無水物でグラフト重合する方法は、上記重合体または共重合体をトルエンに溶解し、マレイン酸またはその無水物およびラジカル発生剤を攪拌下に逐次添加する。反応温度は重合体または共重合体の融点以上とくに 120°C ないし 160°C の範囲が好ましく反応時間は通常2ないし10時間である。グラフト反応に用いられるラジカル発生剤は重合体または共重合体とマレイン酸または、その無水物と反応を促進するものであれば任意のものを使用できるが、有機パーオキシド、有機パーオキシエステルが通常用いられる。ただしラジカル

特開昭57-36128(2)

表面にブツブツが発生することがあり、この上に塗料を塗布して得られる塗膜は平滑性の点で好ましくないことがある。また、この処理剤は比較的低温であるため、塗料付着性に必要な処理剤膜厚を確保するための塗布作業性にやや難がある。

本発明はこれらの要求と貯蔵安定性、塗布作業性を満足することを目的として検討した結果到達したもので、ポリオレフィン成形品に上述塗料への優れた付着性を与えると共に作業性のすぐれた表面処理剤に関するものである。

すなわち本発明はマレイン酸または無水マレイン酸でグラフト重合したマレイン酸または無水マレイン酸含有率1ないし25重量%のプロピレン重合体またはプロピレン含有率が50モル%以上のプロピレン-エチレン共重合体の5ないし50重量%塩素化物を1ないし30重量%の割合で溶剤に溶解してなる表面処理剤に関する。

プロピレン-エチレン共重合体のプロピレン

(6)

発生剤の存在なしでも反応は進行する。このようにして得られたマレイン酸または無水マレイン酸をグラフト変性した重合体または共重合体（以下変性重合体または共重合体と称する）中のマレイン酸または、その無水物の割合は1ないし25重量%好ましくは5ないし20重量%である。1%重量未満では上述塗料付着性が不十分であり、耐揮発油性も劣る。25重量%を超すと上述塗膜の耐水性が悪くなる。本発明の表面処理剤は上記方法で得られた変性重合体または共重合体を塩素化し、芳香族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素などの溶剤で溶解したものである。

上記変性重合体または共重合体を塩素化する方法は、塩素化ポリプロピレンの製造方法と同じである（特公昭48-5795号参照）。即ち変性重合体または共重合体を溶剤に溶解した溶液に塩素ガスを吹き込み、密閉反応器内で塩素化するに際して上記変性重合体または共重合体溶液を攪拌しつつ、塩素化反応の進行に応じ

て少量の水を注入し、均一な乳化状態を保ちながら反応させる塩素化方法が使用できる。ここで使用する溶剤は塩素に対して不活性である四塩化炭素が好ましく、このとき上記変性重合体または共重合体の濃度は3ないし25重量%が好ましい範囲である。この濃度は余り低いと製造効率が低下し、逆に高すぎると反応中の攪拌効率が低下し、塩素ガスの分散が悪くなり、局部的な反応を起こすこととなつて好ましくない。また注入する水の全量は所望の塩素化度、反応率によつて定まるが、反応速度を早めるためにはできるだけ少ない方が望ましく、この結果副生回収される塩酸濃度を高くすることができる。普通この回収塩酸の濃度を35重量%とするのが好ましい。水の全量は副生する塩化水素を可及的に吸収し得る量より多いものであることはいふまでもなく、水の添加は連続注入でも分断注入でも良い。反応温度は高い値、ランダムな塩素化生成物が得られ、塩素化反応速度は早くなるが、逆に塩素と共に共存する酸素が生成物

の分子数減少に動きたる溶剤の蒸気圧の増大によつて圧力の面でも限定される。また逆に反応温度が低いときは、上記変性重合体または共重合体溶液の粘度が上昇し、操作が困難となる。透明に溶解する生成物を得る目的からすれば、塩素化反応温度は100ないし135°Cが望ましい。得られた変性重合体または共重合体の塩素化物の塩素化度は5ないし50重量%特に好ましいのは15ないし35重量%である。5重量%未満では溶剤に対する溶解性が悪く、50重量%を超えると低温時(-30°C)の上塗塗膜付着性が悪くなる。

本発明の表面処理剤は上記の変性重合体または共重合体の塩素化物を溶剤で1ないし30重量%溶解して作る。濃度が1重量%未満では塗布した面のぬり残がで、上塗塗膜の付着性にバラツキが生じる。30重量%を超えると溶液粘度が高くなり、塗布するときの作業性が好ましくない。とくに好ましい濃度は5ないし20重量%である。変性重合体または共重合体の塩

素化物を溶解する溶剤は芳香族炭化水素が好ましいがハロゲン化脂肪族炭化水素でも良い。

本発明の表面処理剤は上記のように変性重合体または共重合体塩素化物の芳香族炭化水素溶液としてポリオレフィン成形品の表面に塗布するのが好ましいが、この表面処理剤に通常の顔料のように、顔料、染料、分散剤等を配合しても良い。

本発明の表面処理剤が適用されるポリオレフィン成形品は任意の方法で成形された種々のポリオレフィン成形品であることができる。これらのポリオレフィンにタルク、硫酸マグネシウム、チタン白、亜鉛華等の無機充填剤、顔料が配合されている場合には、成形品の顔料の付着性は一層良好となる。ポリオレフィンに紫外線、吸収剤、安定剤、塩酸吸収剤が配合されていても差支えない。

ポリオレフィン成形品の表面には成形時に使用する離型剤および搬送時、貯蔵時に付着する汚れ、塵埃等が付着していることがある。これ

らの離型剤、汚れ塵埃等が付着しているポリオレフィン成形品の表面に本発明の表面処理剤を塗布しても付着性、外観を損うことがあるので本発明の表面処理剤をポリオレフィン成形品へ塗布する前にポリオレフィン成形品の表面を清浄化することが望ましい。ポリオレフィンの表面を清浄化する方法として、中性またはアルカリ性界面活性剤による洗浄、有機溶剤による拭き取り、加温塩素化炭化水素蒸気処理である。

本発明の表面処理剤のポリオレフィン成形品への塗布方法はスプレー塗布、浸漬塗布、ハケ塗り等が可能であるが、作業性を考えれば、スプレー塗布が良い。塗布後成形品は自然乾燥または加熱強制乾燥によつて乾燥する。自然乾燥は室温において2分ないし15分が好ましく、加熱強制乾燥は40°Cないし100°Cの温度で10分以内が好ましい。本発明の表面処理剤を表面に塗布し、乾燥したポリオレフィン成形品はスプレー塗装、静電塗装、エアレス塗装、浸漬塗装、ハケ塗り等の通常の方法で上塗塗料が

塗布できる。

上記塗料はとくに限定されないが、付着性を含めて塗膜性能上の要求から塗膜製品の使用条件に適する塗料を選択することが望ましい。一般にポリウレタン樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、メラミン・アルキッド樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、アルキッド樹脂系塗料等が使用できるが、自動車バンパー用の上塗塗料にはとくにポリウレタン樹脂系塗料が好ましい。

これらの上塗塗料が塗布されたポリオレフィン成形品は赤外線、熱風乾燥等の通常の方法で乾燥する。乾燥条件は使用する塗料の性状、ポリオレフィン成形品の材質性状などによつて異なる。本発明によつて得られたポリオレフィン成形品の塗膜は平滑性、付着性が優れ、耐候性、耐化学薬品性、物性にすぐれている。以下に実施例を掲げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。文中部は特記せぬ限り重量部である。

実施例 1

部を反応釜に入れ 106 rpm の攪拌機で攪拌しながら 110℃ に加温し、この温度にて 1.5 時間保持した後、0.01 部の酸素を圧入した。その後 110℃ に保ちながら 8.7 部の塩素を 3 時間で反応釜下部より吹込み塩素化を行つた。塩素化反応開始後、1 時間後に水 4 部、2 時間後に水 3 部を加えた。この塩素化反応の最高圧力は 5.5 kg/cm² であつた。反応後反応液を水冷で冷却し攪拌を中止し暫らく静置した。次いで下層の反応溶液をメタノール中に投入し変性共重合体の塩素化物を沈澱させた。得られた沈澱物を浮取し、メタノールで繰返し洗浄した後、60℃、5 mm Hg で 2 昼夜真空乾燥した。このようにして得られた変性共重合体塩素化物の塩素化度は 30.1 重量% (塩素反応率は 99%) であつた。

上記方法で得られた変性共重合体塩素化物の中から 5 部を取出しトルエン 95 部に加え、装置の窒素置換を行つた後 100℃ に昇温し、上記変性共重合体塩素化物を均一に溶解混合することにより表面処理剤を得た。

プロピレン-エチレン共重合体としてプロピレン含有率 75 モル% である共重合体 300 部を 1000 部のトルエンに加え、装置の窒素置換を 30 分間行つた。混合物の温度を 145℃ に上げ、上記共重合体をトルエンに完全に溶解したのち、混合物の攪拌を行いながら無水マレイン酸 20.4 部、ジ-tert-ブチル・パーオキシド 13.1 部を別々の供給口から 2 時間かけて、混合物に添加し、更に 145℃ で 3 時間攪拌を続けた後、混合物を室温迄冷却した。冷却後反応混合物を大量のアセトン中に投入することにより、変性された共重合体を沈澱させた。得られた沈澱物を浮取し、アセトン繰返し洗浄したのち、室温で 2 昼夜真空乾燥することにより精製された無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体を得た。該変性共重合体に含まれる無水マレイン酸単位の含有率は 4.2 重量% であつた。

次の上記無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体 10 部、四塩化炭素 90 部、水 3

実施例 2

実施例 1 と同様の方法でプロピレン含有率 55 モル%、無水マレイン酸単位の含有率 20 重量%、塩素化度 15 重量% の無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体の塩素化物を得た。得られた無水マレイン酸変性共重合体塩素化物 10 部をトルエン 90 部に加え、実施例 1 と同様の方法で均一に溶解させ表面処理剤を得た。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法で無水マレイン酸単位の含有率 10 重量%、塩素化度 40 重量% の無水マレイン酸変性プロピレン共重合体の塩素化物を得た。得られた無水マレイン酸変性プロピレン共重合体塩素化物 25 部をトルエン 75 部に加え、実施例 1 と同様の方法で均一に溶解させ表面処理剤を得た。

比較例 1

市販されている塩素化ポリプロピレン処理剤 (イーストマン DP 343-1 50%) を濃度

(15)

7重紙 多になるようトルエンで剥離した。

比較例 2～6

実施例 1 と同様の方法で第 1 表のような組成の処理剤を得た。

第 1 表

	プロピレン-エチレン 共重合体のプロピ レン含有モル%	無水マレイン 酸単位の含量 (重量%)	塩素化度 %	濃 度 %
比較例 2	100	30	20	0.5
比較例 3	40	15	30	35
比較例 4	75	0.5	3	5
比較例 5	40	3	55	10
比較例 6	65	8	0	3

ポリプロピレン (住友ノーブレン H 501)
を用いて射出成形によつてシート (70 mm ×
150 mm × 2 mm) を得た。この各シートをトリ
クロルエタンの 74.0℃ に加熱した。蒸気の中
で 10 秒間処理し洗浄した。この洗浄したシー
トに処理後 1 時間以内に実施例 1 ないし 3、比
較例 1 ないし 6 で得られた表面処理剤を室温で

(17)

漬後水より引上げ 1 時間以内に剥離試験した。

〔耐揮発油性〕

各シートを 20℃ の石油ベンジン中に 24 時
間浸漬後石油ベンジンより引上げ 1 時間以内に
剥離試験した。

〔塗面平滑性〕

各シートの塗面を肉眼でみてブツ、流れ、オ
レンジピール、はじき、わきおよびピンホール
などの塗膜の異常の有無を調べる。

〔貯蔵安定性〕

処理剤約 300 ml をブリキ缶に入れ、密閉し
て 3 カ月間室温で保存する。3 カ月後容器内の処
理剤に沈降物、浮遊物がなく攪拌により容易に
均一になるかを調べた。

結果を第 2 表に示す。

住友
化学
工業
株式会社

特開昭 57- 36128 (5)

スプレー塗布し室温で約 5 分間放置乾燥した。
その後各シートに二液型ウレタン樹脂系塗料 (神
東塗料製ポリリン # 1) を主剤、硬化剤、シン
ナー 9 : 1 : 4 の割合で混合希釈してスプレー
塗布し、10 分間室温下で放置した。後熱風乾
燥が 80℃ 30 分強制乾燥した。得られた各
シートを室温で 7 日間放置後、下記の各試験を
行つた。なお剥離試験はシートの塗面にナイ
フで 1 mm 間隔の筋を縦横に入れゴバン目 100
個を作りこの上に接着テープ (ニチバンセロテ
ープ) を張りつけ接着テープを剥離した時に残
つたゴバン目の数で付着性を評価する。

〔初期付着性〕

各シートを 20℃ の恒温室に 1 時間放置後剥
離試験した。

〔低温付着性〕

各シートを 30℃ の冷凍室に 1 時間放置後、
剥離試験した。

〔耐水性〕

各シートを 40℃ の蒸溜水中に 240 時間浸

(18)

第 2 表

	初 期 付着性	低 温 付着性	耐水性	耐揮発 油性	外 観	貯 蔵 安定性
実施例 1	100	100	100	100	良	良
2	100	100	100	100	良	良
3	100	100	100	100	良	良
比較例 1	100	50	100	80	良	良
2	90	70	20	90	良	良
3	100	100	100	50	不良	良
4	100	55	100	80	不良	やや不良
5	100	50	100	50	良	良
6	100	98	98	96	やや不良	不良

特許出願人 神東塗料株式会社

同 東洋化成工業株式会社

代 理 人 安 達 光 雄

同 安 達 智 士